





SEPARATION METHOD OF FLUORINE-CONTAINING ANIONIC SURFACTANT**Patent number:** JP2002059160**Publication date:** 2002-02-26**Inventor:** KONDO MASAHIRO; ICHIDA TAKUYA**Applicant:** DAIKIN IND LTD**Classification:**

- international: *B01J41/04; B01J49/00; C02F1/42; C08F6/14; B01J41/00; B01J49/00; C02F1/42; C08F6/00; (IPC1-7): C02F1/42; B01D15/04; B01F17/00; B01J20/26; B01J20/34; B01J41/04; B01J49/00*

- european: *B01J41/04; B01J41/04B; B01J41/04D; B01J49/00M4; C02F1/42; C08F6/14*

Application number: JP20000244377 20000811**Priority number(s):** JP20000244377 20000811**Also published as:**

 EP1323677 (A1)
 WO0214223 (A1)
 US2004010156 (A)
 CN1217962C (C)

Report a data error he**Abstract of JP2002059160**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method, in which an amount of an elution agent required to elute the fluorine-containing anionic surfactant adsorbed on ion exchange resin(IER) is little, the elution time is short, and besides a fluorine-containing anionic surfactant is separated with high recovery efficiency even in the case that the concentration of organic solvent in the elution agent is low, in a separation method of the fluorine-containing anion surfactant from an aqueous solution by utilizing ion exchange resin(IER). **SOLUTION:** For separating the fluorine-containing anionic surfactant from the aqueous solution containing the fluorine-containing anionic surfactant, i) the aqueous solution is brought into contact with basic anion exchange resin and the fluorine-containing anionic surfactant is adsorbed on the basic anion exchange resin, and next ii) the basic anion exchange resin with adsorbed fluorine-containing anionic surfactant is eluted by utilizing an alkali solution containing water and organic solvent as elution chemical.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-59160

(P2002-59160A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 2 F 1/42	Z A B	C 0 2 F 1/42	Z A B D 4 D 0 1 7
B 0 1 D 15/04		B 0 1 D 15/04	4 D 0 2 5
B 0 1 F 17/00		B 0 1 F 17/00	4 D 0 7 7
B 0 1 J 20/26		B 0 1 J 20/26	G 4 G 0 6 6
20/34		20/34	G
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-244377(P2000-244377)

(22) 出願日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 近藤 昌宏

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 市田 卓也

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素陰イオン系界面活性剤の分離方法

(57) 【要約】

【課題】 イオン交換樹脂 (I E R) を利用して含フッ素陰イオン系界面活性剤を含む水溶液から含フッ素陰イオン系界面活性剤を分離する方法であって、I E R に吸着した含フッ素陰イオン系界面活性剤を溶離するのに必要な溶離剤の量が少なく、溶離時間が短く、さらに溶離剤中の有機溶媒の濃度を低くしてもフッ素陰イオン系界面活性剤を高い回収率で分離し得る方法を提供する。

【解決手段】 含フッ素陰イオン系界面活性剤を含む水溶液から含フッ素陰イオン系界面活性剤を分離するために、i) 前記水溶液を塩基性陰イオン交換樹脂と接触させて、含フッ素陰イオン系界面活性剤を塩基性陰イオン交換樹脂に吸着させ、次いでii) 含フッ素陰イオン系界面活性剤を吸着した塩基性陰イオン交換樹脂を水および有機溶媒を含むアルカリ溶液を溶離剤として溶離する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 含フッ素陰イオン系界面活性剤を含む水溶液から含フッ素陰イオン系界面活性剤を分離する方法であって：

i) 前記水溶液を塩基性陰イオン交換樹脂と接触させて、含フッ素陰イオン系界面活性剤を塩基性陰イオン交換樹脂に吸着させる工程；

ii) 含フッ素陰イオン系界面活性剤を吸着した塩基性陰イオン交換樹脂を、水および有機溶媒を含むアルカリ溶液により処理する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項2】 ii) の工程が、水および有機溶媒を含むアルカリ溶液を、含フッ素陰イオン系界面活性剤を吸着した塩基性陰イオン交換樹脂と接触させて含フッ素陰イオン系界面活性剤を溶離する工程である、請求項1に記載の含フッ素陰イオン系界面活性剤の分離方法。

【請求項3】 i) の工程において、i) およびii) の工程を実施するのに1回以上使用した後の塩基性イオン交換樹脂を使用することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の含フッ素陰イオン系界面活性剤の分離方法。

【請求項4】 塩基性陰イオン交換樹脂がイオン交換基としてアミノ基および／または四級アンモニウム塩を有するイオン交換樹脂である請求項1～3のいずれか1項に記載の含フッ素陰イオン系界面活性剤の分離方法。

【請求項5】 アルカリ溶液がNaOHを含むものである請求項1～4のいずれか1項に記載の含フッ素陰イオン系界面活性剤の分離方法。

【請求項6】 アルカリ溶液に含まれる有機溶媒が10vol%以上の水を溶解し得るものである請求項1～5の



(一般式(I)、(II)、(III)および(IV)において、R'は炭素数4～18のペルフルオロアルキル基、 ω -ハイドロペルフルオロアルキル基又は ω -クロロペルフルオロアルキル基であり、lは0～4であり、mは1～2であり、nは1～5であり、YはH、F又はClを表す)で示される請求項10に記載の含フッ素陰イオン系界面活性剤の分離方法。

【請求項12】 ii) の工程の後、含フッ素陰イオン系界面活性剤を含むアルカリ溶液から含フッ素陰イオン系界面活性剤を塩または酸として分離する工程を含む請求項1～11のいずれか1項に記載の含フッ素陰イオン系界面活性剤の分離方法。

【請求項13】 請求項1～12に記載の含フッ素陰イオン系界面活性剤の分離方法によって、水溶液中に含まれる使用された含フッ素陰イオン系界面活性剤を水溶液から回収する含フッ素陰イオン系界面活性剤の回収方法。

【請求項14】 回収される含フッ素陰イオン系界面活性剤が、含フッ素単量体の重合反応において乳化剤として用いられたものである、請求項13に記載の含フッ素

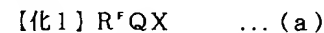
* いずれか1項に記載の含フッ素陰イオン系界面活性剤の分離方法。

【請求項7】 アルカリ溶液に含まれる有機溶媒がメタノール、エタノール、アセトニトリルのいずれかである請求項6に記載の含フッ素陰イオン系界面活性剤の分離方法。

【請求項8】 有機溶媒がアルカリ溶液中に10～80vol%の割合で含まれている請求項1～7のいずれか1項に記載の含フッ素陰イオン系界面活性剤の分離方法。

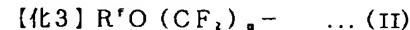
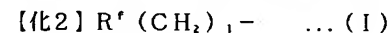
10 【請求項9】 アルカリ溶液のアルカリ濃度が0.1～5Nである請求項1～8のいずれか1項に記載の含フッ素陰イオン系界面活性剤の分離方法。

【請求項10】 含フッ素陰イオン系界面活性剤が一般式(a)：

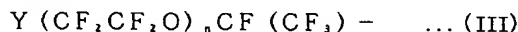


(式中、R'はエーテル基を有し若しくは有しない炭素数4～18のフッ素化炭化水素基を表し、Qは-COO-又は-SO₃-を表し、XはH、Na、K、Li又はNH₄を表す)で示されるフルオロカルボン酸、フルオロスルホン酸およびこれらの塩から選択される少なくとも1種の化合物である請求項1～9のいずれか1項に記載の含フッ素陰イオン系界面活性剤の分離方法。

20 【請求項11】 一般式(a)において、R'が一般式(I)、(II)、(III)または(IV)：



[化4]



[化5]

陰イオン系界面活性剤の回収方法。

【請求項15】 乳化剤を使用して含フッ素単量体を重合する含フッ素重合体の製造方法において、1または複数の製造工程において生じる、乳化剤を含む水溶液から、乳化剤を請求項13に記載の回収方法を用いて回収することを特徴とする、含フッ素重合体の製造方法。

【請求項16】 塩基性陰イオン交換樹脂に吸着した含フッ素陰イオン系界面活性剤を溶離させる方法であって、水および有機溶媒を含むアルカリ溶液を、含フッ素

40 陰イオン系界面活性剤を吸着した塩基性陰イオン交換樹脂と接触させて含フッ素陰イオン系界面活性剤を溶離することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本説明は含フッ素陰イオン系界面活性剤を含む水溶液から含フッ素陰イオン系界面活性剤を分離する方法に関し、特に、含フッ素単量体の単独または共重合反応において乳化剤として用いられた含フッ素陰イオン系界面活性剤を含む水溶液から含フッ素陰イオン系界面活性剤を回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にテトラフルオロエチレン(TFE)、フッ化ビニリデン(VdF)、フッ化ビニル(VF)、トリフルオロクロロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HEP)、フルオロビニルエーテル(FVE)等の含フッ素単量体の単独重合または共重合反応(これらの反応を総称して「重合反応」とも呼ぶ)においては、乳化剤として含フッ素陰イオン系界面活性剤、例えば $C_7F_{13}COONH_4$ 、 $H(C_2F_4)_3COONa$ 、 $H(C_2F_4)_4COONa$ が使用される。これらのフッ素系界面活性剤は通常、電解フッ素化またはフッ素化したモノマーのテロマー化により製造され、その製造コストは高い。そこで、重合反応で使用された後の乳化剤を回収することが一般に実施されている。

【0003】上記フッ素含有モノマーの乳化重合において乳化剤として使用された含フッ素陰イオン系界面活性剤(単に「乳化剤」または「フッ素系界面活性剤」とも呼ぶ)は、重合の終了後、水性分散液から重合体を分離した後の水溶液、重合体の洗浄排水、ならびに重合体の乾燥工程および熱処理工程で排出されるガスの洗浄水等に含まれる。これらの水溶液からの乳化剤の回収は、水溶液をイオン交換樹脂と接触させて乳化剤をイオン交換樹脂に吸着させ、その後、適当な溶液を用いて乳化剤を溶離し、溶離液から乳化剤を抽出等して分離することにより実施される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】イオン交換樹脂(以下、IERとも呼ぶ)によるフッ素系界面活性剤の回収技術は、例えば米国特許第3882153号明細書に記載されている。米国特許第3882153号明細書には、フッ素系界面活性剤を弱塩基性陰イオン交換樹脂に吸着させ、次いでアンモニア水溶液で溶離させる方法が説明されている。しかし、この方法は、1)溶離段階で大量のアンモニア水溶液を必要とする、2)溶離に時間がかかりすぎるという欠点を有している。また、米国特許第3882153号ではNaOH及びKOHの水溶液による溶離も検討されている。しかし、米国特許第3882153号においては、NaOH及びKOHの水溶液を用いた場合の溶離速度がアンモニア水溶液を用いる場合のその1/2以下であって、NaOHまたはKOHの使用は溶離速度の点においてアンモニア水溶液よりも更に適していないことが明示されている。

【0005】上記アンモニア水溶液を使用する回収方法の欠点を改善するものとして、特開昭55-104651号公報には、フッ素化した乳化剤を塩基性陰イオン交換樹脂に吸着させた後、希硫酸と有機溶剤の混合物により溶離させる方法が開示されている。この方法はアルカリ性物質とは全く反対の酸性物質を有機溶剤と併用する方法であり、溶離剤の量も少なく、溶離時間も短縮可能であり、前記アンモニア水溶液法の欠点を解消したものであ

る。しかし、この方法において溶離工程でフッ素系界面活性剤を高い回収率で回収するためには、有機溶媒の混合割合が溶離剤全体の特に75~90vol%程度となるように、有機溶媒を高濃度で用いる必要がある。特開昭55-104651号公報に示された実際の実施例でも殆どのが83~90vol%という高い濃度で有機溶剤を使用し、この範囲では平均して約70%以上の回収率が得られているものの、55vol%という比較的低い濃度で有機溶剤を使用した唯一の実施例では、回収率は48%と低い。

【0006】本発明者らの実験によると、上記方法において更に有機溶剤の濃度を低くしていくと、フッ素系界面活性剤の回収率はますます低下し、25vol%の濃度では回収率は僅か5%に過ぎないことが判明した。従って、この方法では有機溶剤の濃度を約75~90vol%程度と高くしなければならない。溶離剤中の有機溶剤の濃度が高いと、溶離後のイオン交換樹脂に残存する溶離液中の有機溶剤の濃度もまた高くなる。このことは、イオン交換樹脂の再利用には不利である。即ち、イオン交換樹脂を再利用するために常套の方法でイオン交換樹脂を純水洗浄する場合、残存溶離液中の有機溶剤の濃度が高いと、より多くの純水を必要とするために希薄な有機溶剤水溶液が大量に生じ、その結果、この水溶液から有機溶剤を回収または廃棄するのに多大な費用を要するという問題が発生する。

【0007】本発明はかかる実情に鑑みてなされたものであり、IERを利用して含フッ素陰イオン系界面活性剤を含む水溶液から含フッ素陰イオン系界面活性剤を分離する方法であって、多量の溶離剤を必要とせず、且つIERに吸着したフッ素系界面活性剤を短い溶離時間で回収することを可能にする方法を提供することを課題とするものである。

【0008】さらに、本発明は、溶離剤中の有機溶媒の濃度を低くしても、IERに吸着したフッ素系界面活性剤を高い回収率で分離し得る方法を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するべく本発明者らが研究を重ねた結果、塩基性陰イオン交換樹脂に吸着された含フッ素陰イオン系界面活性剤を、アルカリ、水および有機溶媒を含む混合物を溶離剤として溶離したところ、該溶離剤における有機溶媒の濃度が10~25vol%程度と低くても、含フッ素陰イオン系界面活性剤の回収率を安定して高い水準に維持できることが見出された。

【0010】更に、本発明者らは溶離剤としてアルカリと有機溶媒を組合せて使用する場合、HCl等の硫酸と有機溶媒を併用する公知の方法に比して、極めて高い溶離速度が得られることを見出した。本発明はこれらの新たな知見に基づき完成されたものである。

【0011】即ち、上記課題を解決するため、本発明は、含フッ素陰イオン系界面活性剤を含む水溶液から含フッ素陰イオン系界面活性剤を分離する方法であって：

i) 前記水溶液を塩基性陰イオン交換樹脂と接触させて、含フッ素陰イオン系界面活性剤を塩基性陰イオン交換樹脂に吸着させる工程；

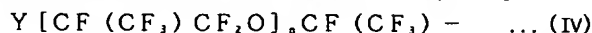
ii) 含フッ素陰イオン系界面活性剤を吸着した塩基性陰イオン交換樹脂を、水および有機溶媒を含むアルカリ溶液により処理する工程を含むことを特徴とする方法を提供する。

【0012】「分離」とは、混合物中からある成分のみを別に取り出すことをいう。本発明においては、分離の対象は含フッ素陰イオン系界面活性剤である。本明細書において「分離」という用語は、含フッ素陰イオン系界面活性剤を取り出すことを広く意味し、ある系から実質的に含フッ素陰イオン系界面活性剤のみが取り出されて、別の系において混合物を形成することも、含フッ素陰イオン系界面活性剤の分離に相当する。したがって、後述するように含フッ素陰イオン系界面活性剤を塩または酸として単離することだけでなく、上記ii)の工程において含フッ素陰イオン系界面活性剤が、水溶液から塩基性陰イオン交換樹脂への吸着を経て、アルカリ溶液中に溶解することもまた分離に相当する。即ち、本発明の分離方法は、含フッ素陰イオン系界面活性剤を水溶液から取り出す（または場合により除去する）方法をいい、必ずしも含フッ素陰イオン系界面活性剤の単離を伴うものではない。

【0013】本発明の方法において、ii)の工程は実質的に「溶離」に相当する。即ち、ii)の工程は、水および有機溶媒を含むアルカリ溶液を、含フッ素陰イオン系界面活性剤を吸着した塩基性陰イオン交換樹脂と接触させて含フッ素陰イオン系界面活性剤を溶離する工程である。

【0014】本発明の方法においては、水および有機溶媒を含むアルカリ溶液が溶離剤として使用される。水および有機溶媒を含むアルカリ溶液とは、水、アルカリ、および有機溶媒を含む均一混合液をいう。この溶液の態様においては、有機溶媒およびアルカリが水に溶解した状態にあり、あるいは別の態様においては水およびアルカリが有機溶媒に溶解した状態にある。即ち、有機溶媒が溶液中に占める割合によって、水が有機溶媒に対する溶媒となり、またはその逆となり、あるいは両者が等体積で含まれる。尤も、本発明において、いずれが溶液の溶媒であるかを決定することは重要でなく、アルカリ、水および有機溶媒が均一に混合して溶液となっているものはいずれも、溶離剤として好ましく使用できる。

【0015】本発明の分離方法は、例えば、含フッ素単*



で示されるものであることが好ましい。一般式(I)、(II)、(III)および(IV)において、R'は炭素数4

*量体の重合反応において乳化剤として使用された含フッ素陰イオン系界面活性剤を回収するのに好ましく適用される。したがって、本発明の分離方法は、分離すべき含フッ素陰イオン系界面活性剤が既に使用されたものである場合には、それを回収する方法として提供される。

【0016】さらに、本発明の回収方法は、乳化剤を使用して含フッ素単量体を重合する含フッ素重合体の製造方法にも適用できる。即ち、本発明は、乳化剤を使用して含フッ素単量体を重合する含フッ素重合体の製造方法において、1または複数の製造工程において生じる、乳化剤を含む水溶液から、乳化剤を本発明の回収方法を用いて回収することを特徴とする、含フッ素重合体の製造方法をも提供する。

【0017】本発明はいずれも、塩基性陰イオン交換樹脂に吸着した含フッ素陰イオン系界面活性剤を水および有機溶媒を含むアルカリ溶液中に溶離させる点に特徴を有する。したがって、本発明は基本的に、塩基性陰イオン交換樹脂に吸着した含フッ素陰イオン系界面活性剤を溶離させる方法であって、水および有機溶媒を含むアルカリ溶液を、含フッ素陰イオン系界面活性剤を吸着した塩基性陰イオン交換樹脂と接触させて含フッ素陰イオン系界面活性剤を溶離することを特徴とする方法を提供するものである。

【0018】

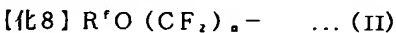
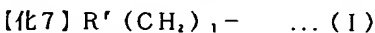
【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明において分離の対象となる含フッ素陰イオン系界面活性剤は、例えば、含フッ素単量体の重合反応において乳化剤として使用されるものである。本発明の方法により分離するのに特に適した含フッ素陰イオン系界面活性剤は、フルオロカルボン酸、フルオロスルホン酸又はこれらの塩である。

【0019】具体的には、含フッ素陰イオン系界面活性剤は、一般式(a)：

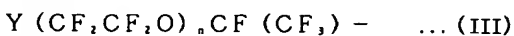


(式中、R'はエーテル基を有し若しくは有しない炭素数4～18のフッ素化炭化水素基を表し、Qは-COO-又は-SO₂-を表し、XはH、Na、K、Li又はNH₄を表す)で示されるフルオロカルボン酸、フルオロスルホン酸およびこれらの塩から選択される少なくとも1種の化合物である。

【0020】一般式(a)において、R'は一般式(I)、(II)、(III)または(IV)：



[化9]



[化10]

～18のペルフルオロアルキル基、ω-ハイドロペルフルオロアルキル基又はω-クロロペルフルオロアルキル

基であり、lは0～4であり、mは1～2であり、nは1～5であり、YはH、F又はClを表す。

【0021】一般式(I)および(II)において、R'はより好ましくは、炭素数6～9のペルフルオロアルキル基、 ω -ハイドロペルフルオロアルキル基又は ω -クロロペルフルオロアルキル基である。一般式(III)および(IV)において、nはより好ましくは2～3であり、Yはより好ましくはF(フッ素原子)である。なお、含フッ素陰イオン系界面活性剤に関して「好ましくは」という用語は、本発明の分離方法を適用するのにより適したという意味において使用される。

【0022】したがって、本発明において分離の対象となる含フッ素陰イオン系界面活性剤として、具体的には、例えば、ペルフルオロオクタン酸、 ω -ハイドロペルフルオロヘプタン酸、 ω -ハイドロペルフルオロノナン酸、および2-ペルフルオロプロポキシ-ペルフルオロプロピオン酸等を挙げることができる。

【0023】フッ素系界面活性剤の吸着剤である塩基性陰イオン交換樹脂として、各種の市販品を使用することができる。塩基性陰イオン交換樹脂は、イオン交換基としてアミノ基および/または四級アンモニウム塩を有するイオン交換樹脂であることが好ましい。アミノ基は、第1級、第2級、および第3級のアミノ基のいずれであってもよい。ここで、第1級のアミノ基とは窒素に結合した水素が置換されていないアミノ基($-NH_2$)を、第2級のアミノ基とは窒素に結合した水素のうち1つが置換されたアミノ基($-NHR$)を、第3級のアミノ基とは窒素に結合した水素のうち2つが置換されたアミノ基($-NR_2$ または $-NRR'$)をいう。

【0024】本発明で使用するのに適したIERとしては、例えば、ダイヤイオンWA-20(商品名:イオン交換基として $-CH_2NH(CH_2CH_2NH)_2H$ を有する弱塩基性陰イオン交換樹脂)、ダイヤイオンWA-30(商品名:イオン交換基として $-(CH_2)_3N(CH_2)_3$ を有する弱塩基性陰イオン交換樹脂)、ダイヤイオンSA-10A(商品名:イオン交換基として $-CH_2N(CH_2)_3Cl$ を有する強塩基性陰イオン交換樹脂)(いずれも三菱化学社製)等がある。

【0025】IERの形は一般に塩の形で存在するフッ素系界面活性剤を吸着するのに適したアニオンの形、特にクロライドの形にするのが好ましい。IERをアニオンの形にするには、例えば、IERを使用する前にIERに塩酸を流すとよい。

【0026】フッ素系界面活性剤は酸性条件下で塩基性陰イオン交換樹脂に吸着させることが好ましい。そのため、IERへの吸着工程を実施する前に、フッ素系界面活性剤を含む水溶液に塩酸(HCl)、硝酸(HNO₃)、硫酸(H₂SO₄)、りん酸(H₃PO₄)を添加することが好ましく、特に、塩酸(HCl)、硝酸(HNO₃)を添加することが好ましい。

【0027】含フッ素陰イオン系界面活性剤をIERに吸着させる工程は、常套的に採用されている方法により実施できる。具体的には、吸着はIERを充填したカラムに含フッ素陰イオン系界面活性剤を含む水溶液を流すカラム法によって実施できる。IERを通過させる水溶液は、一般に、0.001～10質量%の含フッ素陰イオン系界面活性剤を含んでいることが好ましい。

【0028】フッ素系界面活性剤を吸着した塩基性陰イオン交換樹脂は、次いで水および有機溶媒を含むアルカリ溶液で処理され、それにより、吸着されたフッ素系界面活性剤が、この溶液中に溶離した溶離液(または溶出液)が得られる。即ち、この工程において、水および有機溶媒を含むアルカリ溶液は溶離剤として用いられる。

【0029】溶離剤を構成するアルカリ溶液は、アルカリ、水および有機溶媒を混合して溶液にしたものである。溶離剤はアルカリ水溶液と有機溶媒とを混合することにより調製してもよい。本発明においては、アルカリとして、NaOHおよびKOH等のアルカリ金属の水酸化物およびNH₄OH等から選択される少なくとも1種の化合物が用いられる。

【0030】アルカリ溶液を構成するアルカリのうち、特に好ましいものはNaOHである。NaOHを使用する場合、有機溶媒の濃度等の各種条件を最適化すれば95%以上の回収率で含フッ素イオン系界面活性剤を分離することが可能である。また、NaOHを使用すれば、溶液中の有機溶媒の濃度が10～15vol%程度と低くても、70～80%程度の高い回収率で含フッ素陰イオン系界面活性剤を分離できる。

【0031】溶離剤に含まれる有機溶媒は、アルカリおよび水と均一に混和して溶液を形成するものである。したがって、有機溶媒は水を溶解し、または水に溶解するものである。本発明において、溶離剤に含まれる有機溶媒は少なくとも10vol%の水を溶解し得るものであることが好ましい。ここで、有機溶媒に溶解する水の量は、20℃で有機溶媒に溶解する水の量で表す。「10vol%の水を溶解し得る有機溶媒」とは、有機溶媒に水を溶解した溶液全体の体積を100としたときに、うち10が水であるように水を溶解し得る有機溶媒をいう。また、「少なくとも10vol%の水を溶解し得る有機溶媒」とは、溶液に占める水の割合が10vol%を超えるように、水と溶液を形成し得る有機溶媒をいう。したがって、水の占める割合(体積)が有機溶媒の占める割合(体積)よりも大きいように溶液を形成するような有機溶媒も、「少なくとも10vol%の水を溶解し得る有機溶媒」に含まれる。本発明においては、より好ましくは、少なくとも50vol%の水を溶解し得る有機溶媒で溶離剤が構成される。

【0032】溶離剤を構成するのに適した有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等の炭素数1～3の低級アルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等

の環状エーテル類、エチレングリコールのグリコール類、エチレングリコールのモノアルキルエーテルおよびエチレングリコールのジアルキルエーテル等のグリコール類のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ならびにアセトニトリル等のニトリル類等がある。溶離剤はこれらの有機溶媒から1または複数を選択して調製できる。

【0033】溶液中、有機溶媒の混合割合は、通常約10～90 vol%であることが好ましく、約10～80 vol%であることがより好ましく、10～70 vol%であることがより好ましい。ここで、有機溶媒の混合割合は、20℃で有機溶媒が溶液中に存在する量で表す。有機溶媒の混合割合が高いほど、高い回収率でフッ素系界面活性剤を分離できる。

【0034】アルカリは、好ましくは溶液全体における濃度が約0.1～5 Nとなるように含まれ、特に好ましくは約0.25～3 Nとなるように含まれる。

【0035】一般に、アルカリ溶液のアルカリ濃度が高いほど、フッ素系界面活性剤を良好に溶離できる。しかし、一般に、アルカリ溶液のアルカリ濃度が高くなる程、有機溶媒の混合割合を大きくすることが難しくなる。即ち、有機溶媒の溶解性が低下する。また、有機溶媒の溶解性は、有機溶媒の種類およびアルカリの種類によって変化する。したがって、溶離を有利に実施するためには、有機溶媒とアルカリの組合せに応じて、有機溶媒がアルカリおよび水とともに溶液を形成する範囲内で、出来るだけアルカリ濃度の高いアルカリ溶液を使用することが望ましい。有機溶媒の混合割合およびアルカリ濃度が上記の好ましい範囲内にあるようにアルカリ溶液を形成できる場合には、アルカリ濃度が高くなるように有機溶媒の混合割合を決定する（即ち、アルカリ濃度を優先的に高くする）ことが望ましい。

【0036】有機溶媒の好ましい混合割合は先に述べたとおりであり、一般に、溶液中の有機溶媒の混合割合（即ち、濃度）が低いとフッ素系界面活性剤の回収率は低くなる傾向にある。しかしながら、有機溶媒の濃度が低い溶離剤でIERからフッ素系界面活性剤を溶離した後、IERにフッ素系界面活性剤を再度吸着させて、有機溶媒の濃度が低い溶離剤で溶離すると、有機溶媒の濃度が高い溶離剤を使用する場合と同程度の回収率（約90～95%）でフッ素系界面活性剤を分離できることが判明した。即ち、有機溶媒の濃度が低い溶離剤を使用する場合には、1回または2回以上、吸着および溶離に使用した塩基性陰イオン交換樹脂を使用することで、有機溶媒の濃度が高い溶離剤を使用する場合と同等の効果が得られる。

【0037】IERに吸着したフッ素系界面活性剤は、塩基性陰イオン交換樹脂の充填量を100体積部としたときに、好ましくは約25～500体積部の溶離剤、よ

り好ましくは約50～300体積部の溶離剤を使用して溶離する。溶離温度は特に限定されず、通常0～50℃程度で行うことができる。この温度範囲では、溶離温度が高いほど、溶離速度が大きくなり好ましい。

【0038】溶離剤により溶離されたフッ素系界面活性剤はアルカリ塩の形で溶離液中に存在する。この溶離液は過剰のアルカリと有機溶媒を含むので、フッ素系界面活性剤を例えば含フッ素単量体の重合反応で利用するためには、溶離液からフッ素系界面活性剤を分離する処理（即ち、単離）を実施することが好ましい。そのような処理は、通常、次の方法により実施される。一つの方法は、溶離液を塩酸等の鉱酸により中和し、ここへ過剰の塩酸を加えたのちエーテル、酢酸等を加えてフッ素系界面活性剤を抽出し、次にこれをアンモニア水溶液で中和し、さらに溶媒を蒸発させてフッ素系界面活性剤をアンモニウム塩として回収する方法である。他の方法としては、溶離液から有機溶媒を蒸留等により回収したのち、硫酸を加えてフッ素系界面活性剤を酸の形に変換することにより沈降分離し、その分離物を蒸留することによってフッ素系界面活性剤を酸として回収する方法がある。溶離液からフッ素系界面活性剤を分離する方法は、これらの方法に限定されず、常套的に採用されている方法を任意に用いることができる。

【0039】以上のように本発明の分離方法によれば、IERに吸着されたフッ素系界面活性剤がより少量の溶離剤によって短時間で溶離されるとともに、有機溶媒の使用量を少なくしても常に安定して高い回収率で含フッ素陰イオン系界面活性剤を分離することができる。したがって、本発明は、含フッ素単量体の重合反応において乳化剤として使用される高価な含フッ素陰イオン系界面活性剤を回収して再利用に供することを可能にする。以下、本発明を有フッ素単量体を重合反応する含フッ素重合体の製造方法に適用した態様を説明する。

【0040】本発明の分離方法を適用し得る含フッ素単量体の重合反応は、具体的には、従来の技術の欄で説明したものである。この重合反応を実施して重合体を製品として得る全工程において、回収すべき乳化剤を含む水溶液が生じる工程を、一般的な含フッ素含有モノマーの重合プロセスとともに以下で説明する。

【0041】含フッ素単量体の重合工程においては、単量体を重合させた後、重合体を含む反応系に水を加えて重合物を凝析させてから、重合物を分離することが行われる。このとき、重合物を分離した後に残る水性相（水溶液）は乳化剤を含む。

【0042】凝析後、分離された重合体は水洗される。重合物は乳化剤が付着または残存した状態にて水洗されるため、水洗に用いられた後の水は乳化剤を含む。

【0043】洗浄後の重合体は加熱されて乾燥される。このとき、洗浄後の重合体に乳化剤がなお残存している場合には、乾燥工程で排出される排ガスに乳化剤が同伴

される。したがって、この排ガスをアルカリ水溶液と接触させて洗浄すると、洗浄した後のアルカリ水溶液には乳化剤が含まれることとなる。

【0044】以上の各工程で生じる乳化剤を含む水溶液において、乳化剤の濃度はかなり低く、具体的には1重量%以下である。上記各水溶液は、適当なラインを経由させて連続的に分離工程に付してよい。あるいは各工程で生じた水溶液を1つのタンクに貯め、このタンクから水溶液を供給して分離工程に付してもよい。乳化剤の濃度があまりにも低く、効率的に乳化剤を分離できない場合

には、水溶液中の水を蒸発させることによって水溶液を濃縮してもよい。
【0045】このように、本発明の分離方法はフッ素含有モノマーの重合反応において、各工程で生じる、使用済みの乳化剤を含む水溶液から乳化剤を回収するのに適している。本発明の分離方法はまた、乳化剤を使用して含フッ素単量体を重合する含フッ素重合体の製造方法に組み込むことができ、その場合、含フッ素重合体の製造方法は、上述の製造工程で生じた、乳化剤を含む水溶液から乳化剤を回収する工程を含むものとなる。

【0046】本発明の分離方法は、逆浸透膜法および／または活性炭吸着のような別の分離方法と組み合わせてもよい。例えば、イオン交換樹脂を通過した後の水溶液に含フッ素陰イオン系界面活性剤が残存している場合に、この水溶液を活性炭と接触させれば、残存している含フッ素陰イオン系界面活性剤が活性炭に吸着されるので、水溶液中の含フッ素陰イオン系界面活性剤の含有量をより少なくできる。したがって、活性炭による吸着処理を組み合わせることで、例えば環境に与える影響を少なくして分離処理後の水溶液を廃棄できる。

【0047】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明する。

(実験1：実験番号1-1～1-6)

i) 吸着

内径2 cm、長さ30 cmのガラスカラムにガラスウールと共に30 mlの弱塩基性陰イオン交換樹脂であるダイヤイオンWA-20を詰めて吸着塔とした。次に、6 gのペルフルオロオクタン酸アンモニウムを3リットルの水に溶かし、これにHCl (37%) 2 mlをさらに添加して酸性水溶液を調製した。これを20℃でカラムに通して吸着させた。イオン交換樹脂への吸着量は、カラムを通過した後の水溶液中のペルフルオロオクタン酸アンモニウム含有量を分析定量することにより求めた。

【0048】ii) 溶離

溶離剤として、NaOH水溶液と有機溶媒とを混合して溶液50 mlを調製した。各実験において使用した溶離剤のアルカリ濃度および有機溶媒の種類は表1に示すとおりである。

【0049】各溶離剤50 mlをそれぞれ、温度20℃で上記カラムに10分間かけて流して、ペルフルオロオクタン酸アンモニウムを溶離して溶離液を得た。次に溶離液を水で希釈して300 mlとし、HCl (37%) で中和し、更に同じHCl 110 mlを加えた。次いで各75 mlのジエチルエーテルを使用して3回抽出し、抽出液を合せ、そのエーテル層を水で1回洗浄し、300 mlのビーカーに移し、28%アンモニア水10 mlを添加し、湯浴上で徐々に蒸発乾固してペルフルオロオクタン酸アンモニウムを回収した。吸着量、溶離量、回収率を表1に示す。

【0050】

【表1】

番号	溶 離 剤		吸 着 量 (g)	溶 離 量 (g)	回 収 率 (%) (注)
	74%濃度-74%の種類 有機溶媒の種類	有機溶媒 の割合 (vol%)			
1-1	2 N-NaOH エタノール	74	5.7	5.5	96
1-2	2 N-NaOH メタノール	74	5.7	5.4	95
1-3	2 N-NaOH エタノール	50	5.5	4.8	87
1-4	2 N-NaOH エタノール	20	5.5	4.2	76
1-5	2 N-NaOH エタノール	10	5.6	3.8	68
1-6	0.5 N-NaOH アセトニトリル	24	5.5	4.5	82

(注) 吸着量を基準とした回収率 (以下同様)

【0051】(実験2) 実験1の実験番号1-4を実施した後のIERカラムに、実験1で用いたベルフルオロオクタン酸アンモニウムの塩酸酸性水溶液と同じ水溶液を、実験1と同様にしてIERに流し、ベルフルオロオクタン酸アンモニウムを吸着させた。次に、実験1で使用した溶離剤と同じ溶離剤を使用して、実験1と同様にしてIERに吸着したベルフルオロオクタン酸アンモニウムを溶離した。その結果を表2の2回目の欄に示す。次いで、同じIERカラムを使用して、同じ吸着および溶離操作を繰り返した。その結果を表2の3回目および4回目の欄に示す。

【0052】

【表2】

回数	吸着量 (g)	溶離量 (g)	回収率 (%)
2回目	5.3	5.1	96
3回目	5.2	4.8	92
4回目	5.3	5.2	98

【0053】表1に示すように、有機溶媒の混合割合が小さい実験1の実験番号1-4または1-5においては回収率が少し低くなっているものの、表2に示すように、1度または2度以上、分離(吸着および溶離)に使用したイオン交換樹脂を使用して、再度、含フッ素陰イオン系界面活性剤を吸着させて溶離させた場合には、溶離剤の有機溶媒の混合割合が小さくても高い回収率で含フッ素陰イオン系界面活性剤を分離することが可能である。

【0054】(実験3) 米国特許第3882153号記載の方法に従って溶離剤の種類を下記の通りに変更し、実験1と同様の方法でベルフルオロオクタン酸アンモニウムを分離した(実験3-B)。この実験結果を本発明の方法に従って実施した実験の結果(実験3-A)とともに表3に示す。実験3-Aは実験1の実験番号1-3の結果に相当する。

【0055】

【表3】

		実験3-A	実験3-B
溶 離 剤	7M濃度-7Mの種類の種類	2N-NaOH	1N-NH ₄ OH
	有機溶媒の種類	エタノール	—
	有機溶媒の混合割合	50vol%	0
溶離剤量		50ml	50ml
溶離時間		10分	10分
回収率		87%	18%

【0056】(実験4)特開昭55-104651号記載の方法に従って溶離剤の種類を下記の通りに変更し、実験1と同様の方法でペルフルオロオクタン酸アンモニウムを分離した(実験4-C)。この実験結果を本発明の方法に従って実施した実験の結果(実験4-A)とともに表4*

*に示す。実験4-Aは溶離剤を表4に示すとおりのものでしたほかは、実験1と同様にして行った。

【0057】

【表4】

		実験4-A	実験4-C
溶 離 剤	7M濃度-7Mの種類の種類	2N-NaOH	2N-HCl
	有機溶媒の種類	エタノール	エタノール
	有機溶媒の混合割合	25vol%	26vol%
吸着量		5.8g	5.7g
溶離量		4.6g	0.3g
回収率		79%	5%

【0058】(実験5:実験番号5-1~5-4)NaOHの代りに、KOH、NH₄OH及びHClを用い、溶離温度を35℃にしたこと以外は実験1と同様にし、ペルフルオロオクタン酸アンモニウムを水溶液か※

※ら分離した。溶離剤の種類および実験結果を表5に示す。

【0059】

【表5】

番号	溶 離 剤		吸 着 量 (g)	溶 離 量 (g)	回 収 率 (%)
	7M濃度-7Mの種類の種類	有機溶媒の割合 (vol%)			
5-1	2N-NaOH エタノール	50	5.6	5.2	93
5-2	2N-KOH エタノール	50	5.6	2.1	38
5-3	2N-NH ₄ OH エタノール	50	5.4	3.2	59
5-4	2N-HCl エタノール	50	5.7	0.6	11

【0060】表5から、水と有機溶媒とを含むHCl溶液を使用した場合には、アルカリ溶液を使用した場合と比較して、回収率が低いことがわかる。また、表1に示

す実験番号1-3の結果と実験番号5-1の結果を比較すると、溶離剤が同じであるにもかかわらず、後者の方が回収率は高い。これは、実験5において溶離の際の温

度を35℃と高くしたためである。

【0061】（実験6：実験番号6-1～6-3）含フッ素界面活性剤としてペルフルオロオクタン酸アンモニウムに代えてω-ハイドロペルフルオロヘプタン酸アンモニウムを用いたこと以外は上記実験1と同様にして含*

*フッ素界面活性剤を、その酸性水溶液から分離した。溶離剤の種類および実験結果を表6に示す。

【0062】

【表6】

番号	溶 離 剤		吸 着 量 (g)	溶 離 量 (g)	回 収 率 (%)
	7Mリ濃度-7Mリの種類 有機溶媒の種類	有機溶媒 の割合 (vol%)			
6-1	2N-NaOH エタノール	74	5.4	5.2	96
6-2	2N-NaOH エタノール	50	5.5	5.0	91
6-3	2N-NaOH エタノール	20	5.4	4.5	83

【0063】（実験7：実験番号7-1～7-2）IE RとしてダイイオンWA-20の代りにダイイオンSA-10Aを用い、溶離剤の種類を変えたこと以外は実験1と同様の操作で、含フッ素陰イオン系界面活性剤※

※を水溶液から分離した。溶離剤の種類および実験結果を表7に示す。

【0064】

【表7】

番号	溶 離 剤		吸 着 量 (g)	溶 離 量 (g)	回 収 率 (%)
	7Mリ濃度-7Mリの種類 有機溶媒の種類	有機溶媒 の割合 (vol%)			
7-1	2.5N-NaOH エタノール	74	5.5	4.1	75
7-2	2.5N-NaOH エタノール	50	5.7	3.0	53

【0065】（実験8 実際の重合分散液からの回収例）ペルフルオロオクタン酸アンモニウムを乳化剤として、テトラフルオロエチレンを乳化重合した。乳化重合後のポリテトラフルオロエチレンの水性分散液を凝析させて分離したのち、塩酸を加えて酸性にした水溶液10リットル（ペルフルオロオクタン酸アンモニウムとして0.08wt%含有する）を得、これに10%-AICI₃水溶液1mlを添加して残存ポリマーを十分に除去した。そして、この水溶液をダイイオンWA-20を30ml充填したカラムに通して、ペルフルオロオクタン酸アンモニウムを吸着させた。次に、NaOH水溶液とエタノールとを混合して、エタノールの混合割合が50vol%、溶液のアルカリ濃度が2Nの溶離剤を調整した。その溶離剤を50ml用いて、実験1と同様の方法でペル

フルオロオクタン酸アンモニウムを溶離し回収した。この実験において、ペルフルオロオクタン酸アンモニウムの吸着量は7.2g、溶離量は6.1g、回収率は85%であった。

【0066】（実験9）実験1における含フッ素陰イオン系界面活性剤であるペルフルオロオクタン酸アンモニウムに代えて2-ペルフルオロプロポキシペルフルオロプロピオン酸（CF₃CF₂CF₂OCF（CF₃）COOH）を用いたことを除き、実験1と同様の方法で含フッ素界面活性剤の吸着及び溶離を実施した。溶離工程で使用した溶離剤は、表1の実験番号1-4で使用したものと同一ものである。この実験において、含フッ素界面活性剤の吸着量は4.8g、溶離量は3.4g、回収率は71%であった。

【0067】

【発明の効果】このように、本発明によれば、少量の溶離剤によって、高い回収率で含フッ素陰イオン系界面活性剤をその水溶液から分離することができる。また、溶*

* 離に要する時間も比較的短い。したがって、本発明は、乳化剤を使用して含フッ素単量体を重合する含フッ素重合体の製造方法において、種々の工程で発生する乳化剤水溶液から、乳化剤を回収するのに特に適している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

タームコード (参考)

B 0 1 J 41/04
49/00

B 0 1 J 41/04
49/00

J
G

F ターム (参考) 4D017 AA01 BA04 BA07 CA17 CB01
DA01 DB01 DB02 EA01 EB10
4D025 AA09 AB34 BA13 BB02 DA10
4D077 AB14 AC01 BA03 BA13 DC19X
DC26X DC54X DC72X DD29X
DE07X DE10X DE29X DE35X
4G066 AC14A AC14C AC35A AC35C
AD10B AE10B CA32 CA56
DA08 EA13 GA11 GA35